

9



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 421 269 A3**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 90118532.2

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: C08G 18/00, C08G 18/76,  
C08J 9/12, B32B 27/00,  
F25D 11/00

22 Anmeldetag: 27.09.90

30 Priorität: 06.10.89 DE 3933335

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
10.04.91 Patentblatt 91/15

34 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

38 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 04.09.91 Patentblatt 91/36

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
W-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Volkert, Otto, Dr.  
Im Eiertal 10  
W-6719 Weisenheim(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen mit geringer Wärmeleitfähigkeit und ihre Verwendung.

57 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen mit geringer Wärmeleitfähigkeit durch Umsetzung von

- a) organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten mit
- b) mindestens einer höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen und gegebenenfalls
- c) niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln in Gegenwart von
- d) Cyclopentan (d1) oder Mischungen (d2), die enthalten:

- d2i) Cyclopentan und/oder Cyclohexan und
- d2ii) mindestens eine mit Cyclopentan und/oder Cyclohexan homogen mischbare Verbindung mit vorzugsweise einem Siedepunkt unter 35°C, ausgewählt aus der Gruppe der Alkane, Cycloalkane mit maximal 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylether, Cycloalkylenether und Fluoralkane
- gegebenenfalls in Verbindung mit Wasser als Treibmitteln (d)

- e) Katalysatoren und gegebenenfalls
- f) Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen,

Die Polyurethan-Hartschaumstoffe finden Verwendung in der Kühlmöbelindustrie und als Dämmstoff in Heizungs- und Verbundelementen.

EP 0 421 269 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 8532

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-3 586 651 (SALYER ET AL) * Spalte 2, Zeile 6 - Spalte 3, Zeile 8; Anspruch 1 *	1,2	C 08 J 9/12 C 08 G 18/14 C 08 G 18/76
P,X	EP-A-0 389 011 (RECTICEL) * Ansprüche 1, 4, 7 *	1,2	B 32 B 27/00 F 25 D 11/00
A	DE-A-2 544 560 (BAYER) * Seite 4, Zeilen 8 - 12; Anspruch 1 *	1	
E	EP-A-0 405 439 (BOSCH-SIEMENS) * Seite 3, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 39 ** Seite 13, Zeilen 2 - 54; Ansprüche 1-15 *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 08 J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		09 Juli 91	BOURGONJE A.F.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 421 269 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90118532.2

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C08G 18/00, C08G 18/76,  
C08J 9/12, B32B 27/00,  
F25D 11/00

(22) Anmeldetag: 27.09.90

(30) Priorität: 06.10.89 DE 3933335

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
10.04.91 Patentblatt 91/15

(54) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
W-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Volkert, Otto, Dr.  
Im Eiertal 10  
W-6719 Weisenheim(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen mit geringer Wärmeleitfähigkeit und ihre Verwendung.

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen mit geringer Wärmeleitfähigkeit durch Umsetzung von

- a) organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten mit
- b) mindestens einer höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen und gegebenenfalls
- c) niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln in Gegenwart von
- d) Cyclopentan (d1) oder Mischungen (d2), die enthalten:

- d2i) Cyclopentan und/oder Cyclohexan und
  - d2ii) mindestens eine mit Cyclopentan und/oder Cyclohexan homogen mischbare Verbindung mit vorzugsweise einem Siedepunkt unter 35 °C, ausgewählt aus der Gruppe der Alkane, Cycloalkane mit maximal 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylether, Cycloalkylenether und Fluoralkane
- gegebenenfalls in Verbindung mit Wasser als Treibmitteln (d)

- e) Katalysatoren und gegebenenfalls
- f) Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen,

Die Polyurethan-Hartschaumstoffe finden Verwendung in der Kühlmöbelindustrie und als Dämmstoff in Heizungs- und Verbundelementen.

EP 0 421 269 A2

# VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHAN-HARTSCHAUMSTOFFEN MIT GERINGER WÄRME-LEITFÄHIGKEIT UND IHRE VERWENDUNG

Gegenstände der Erfindung sind ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan - im folgenden abgekürzt PU genannt - Hartschaumstoffen aus an sich bekannten Aufbaukomponenten in Gegenwart von Cyclopentan oder Mischungen aus Cyclopentan und/oder Cyclohexan und mindestens einer mit Cyclopentan und/oder Cyclohexan homogen mischbaren Verbindung mit einem Siedepunkt unter 35 °C, ausgewählt aus der Gruppe der Alkane, Cycloalkane mit maximal 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylether, Cycloalkylenether und Fluoralkane sowie gegebenenfalls Wasser als Treibmittel und die Verwendung dieser PU-Hartschaumstoffe zum Ausschäumen von Hohlräumen in Kühlmöbeln oder Heizungselementen sowie als Dämmstoff für Verbundelemente.

Die Herstellung von Verbund- oder Sandwich-elementen, die aufgebaut sind aus einem PU-Hartschaumstoff und mindestens einer Deckschicht aus einem starren oder elastischen Material, wie z.B. Papier, Kunststoffolien, Metallblechen, Glasvliesen, Spanplatten u.a., ist bekannt. Bekannt ist ferner die Ausschäumung von Hohlräumen in Haushaltgeräten, wie Kühlmöbeln, beispielsweise Kühlschränken oder -truhen oder von Heißwasserspeichern, mit PU-Hartschaumstoff als Wärmedämmstoff. Um Schaumfehlstellen zu vermeiden, muß hierzu das schaumfähige PU-Reaktionsgemisch innerhalb einer kurzen Zeit in den zu isolierenden Hohlraum eingefüllt werden. Zum Ausschäumen derartiger Gegenstände werden üblicherweise Niederdruck- oder vorzugsweise Hochdruckmaschinen eingesetzt.

Hierfür geeignete wärme- und kälte-dämmende PU-Hartschaumstoffe können bekanntermaßen durch Umsetzung von organischen Polyisocyanaten mit einer oder mehreren höhermolekularen Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, vorzugsweise Polyester- und/oder Polyether-polyolen, sowie üblicherweise unter Mitverwendung von niedermolekularen Kettenverlängerungsmitteln und/oder Vernetzungsmitteln in Gegenwart von Treibmitteln, Katalysatoren und gegebenenfalls Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen hergestellt werden. Bei geeigneter Wahl der Aufbaukomponenten können hierbei PU-Hartschaumstoffe erhalten werden mit einer niedrigen Wärmeleitfähigkeit und guten mechanischen Eigenschaften.

Eine zusammenfassende Übersicht über die Herstellung von PU-Hartschaumstoffen und ihre Verwendung als Deck- oder vorzugsweise Kernschicht in Verbundelementen sowie ihre Anwendung als Dämmschicht in der Kühl- oder Heizungstechnik wurde z.B. publiziert in Polyurethane,

Kunststoff-Handbuch, Band 7, 1. Auflage 1966, herausgegeben von Dr. R. Vieweg und Dr. A. Höchtlen, und 2. Auflage 1983, herausgegeben von Dr. Günter Oertel, Carl Hanser Verlag, München, Wien.

Als Treibmittel zur Herstellung der wärme- und kälte-dämmenden PU-Hartschaumstoffe werden weltweit in großem Maßstabe Chlorfluoralkane, vorzugsweise Trichlorfluormethan, eingesetzt. Nachteilig an diesen Treibgasen ist lediglich die Belastung der Umwelt, da sie in Verdacht stehen, in der Stratosphäre am Abbau der ozonschicht beteiligt zu sein.

Neben dem genannten Trichlorfluormethan, finden auch andere physikalisch wirkende Treibmittel zur Herstellung von PU-Hartschaumstoffen Verwendung. Beispielfhaft genannt werden in der DE-C-1 045 644 (US 3 391 093) gasförmige Kohlenwasserstoffe mit nicht mehr als 3 C-Atomen, wie Methan, Ethan, Ethylen, Propan und Propylen und halogenierte Kohlenwasserstoffe wie z.B. Chlormethan, Dichlordifluormethan, Dichlorfluormethan, Chlordinfluormethan, Chlorethan und Dichlortetrafluorethan sowie Octafluorocyclobutan und Hexafluorpropan, in den ausgelegten Unterlagen des Belgischen Patents Nr. 596 608 Halogenalkane, wie z.B. 1,1-Difluor-2,2-dichlorethan, 1,2-Difluor-1,2-dichlorethan, 1,1-Dichlorethan, 1-Fluor-1,2-dichlorethan, 1-Fluor-2,2-dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethan, Tetrachlorethan, 1-Fluor-1,2,2-trichlorethan, 1-Bromethan und 1,1,2-Trifluor-2-chlorethan und in der PCT-Anmeldung WO 89/00594 1,1,1-Trichlorethan, das im Gemisch mit anderen Treibmittel verwendet wird.

Die genannten Treibmittel weisen den Nachteil auf, daß sie zumindest teilweise toxisch sind, im Vergleich zu Trichlorfluormethan aufgrund ihres Siedepunkts eine niedrigere Gasbeute beim Aufblähen des PU-Schaumstoffes besitzen, dem PU-Hartschaumstoff eine geringe Isolierwirkung verleihen und/oder ein Schrumpfen des Schaumstoffes verursachen sowie zur Ausbildung von Hohlräumen im Schaumstoffkern oder zum partiellen Kollabieren des Schaums bereits beim Aufschäumen führen.

Besonders die gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe und hiervon insbesondere das zum Schäumen von Polystyrol geeignete n-Pentan, besitzen eine zu hohe Wärmeleitfähigkeit, um die bei PU-Hartschaumstoffen geforderten Isoliereigenschaften erbringen zu können. So beträgt z.B. die Wärmeleitfähigkeit von n-Pentan  $150 \cdot 10^{-4} \text{ W/m} \cdot \text{K}$  und die von n-Butan sogar  $163 \cdot 10^{-4} \text{ W/m} \cdot \text{K}$  bei 25 °C.

Als weiteres Treibmittel sei Kohlendioxid genannt, das gemäß GB-A-21 16 574 in mindestens

einer Aufbaukomponente zur Herstellung des PU-Hartschaumstoffs unter Druck gelöst, aus Salzen, wie z.B. Carbamaten, Carbonaten, wie z.B. Ammoniumcarbonat, oder Bicarbonaten thermisch abgespalten werden kann oder bei der Umsetzung von Isocyanat mit Wasser unter Bildung von Harnstoffgruppen gebildet wird. Neben den bekannten verarbeitungstechnischen Schwierigkeiten beim Umgang mit festem oder unter Druck stehendem gasförmigen Kohlendioxid, weisen die nach dieser Methode hergestellten PU-Hartschaumstoffe den schwerwiegenden Nachteil auf, daß das Kohlendioxid aufgrund seiner hohen Diffusionsgeschwindigkeit sehr rasch durch die Matrix des PU-Schaumstoffs diffundiert. Außerdem besitzt Kohlendioxid bei 25 °C eine Wärmeleitfähigkeit von  $164 \cdot 10^{-4} \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ; diese liegt daher auf dem Niveau von n-Butan und ist um 85 % schlechter als die des bisher eingesetzten Trichlorfluormethans.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Polyurethan-Hartschaumstoffe mit einer geringen Wärmeleitfähigkeit herzustellen. Hierzu sollten die obengenannten Nachteile, insbesondere hinsichtlich der Umweltschädlichkeit und Toxizität des Treibmittels im bzw. bei der Herstellung des PU-Hartschaumstoffs möglichst vollständig beseitigt oder zumindest weitgehend vermieden werden. Die PU-Hartschaumstoffe sollten insbesondere zum Ausschäumen von Hohlräumen in Kühl- und Heißwasserspeichergeräten sowie als Zwischenschicht in Verbundelementen geeignet sein.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise durch die Verwendung von Cyclopentan oder von Mischungen aus Cyclopentan oder Cyclohexan und anderen niedrigsiedenden mit den genannten Cycloalkanen homogen mischbaren Verbindungen als Treibmittel, gegebenenfalls in Verbindung mit Wasser, gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von PU-Hartschaumstoffen mit geringer Wärmeleitfähigkeit durch Umsetzung von

- a) organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten mit
  - b) mindestens einer höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen und gegebenenfalls
  - c) niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder vernetzungsmitteln in Gegenwart von
  - d) Treibmitteln,
  - e) Katalysatoren und gegebenenfalls
  - f) Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen,
- das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Treibmittel (d) verwendet

- d1) Cyclopentan oder
- d2) Mischungen, die enthalten oder vorzugsweise bestehen aus
- d2i) Cyclopentan, Cyclohexan oder einem Gemisch dieser Cycloalkane und

d2ii) mindestens einer niedrigsiedenden mit Cyclopentan und/oder Cyclohexan homogen mischbaren Verbindung, vorzugsweise mit einem Siedepunkt unter 35 °C.

Gegenstände der Erfindung sind ferner spezielle Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens entsprechend den Patentansprüchen 2 bis 9 und die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten PU-Hartschaumstoffe als Zwischenschicht für Verbundelemente und zum Ausschäumen von Hohlräumen, vorzugsweise in Kühlmöbelgehäusen oder in Heizungselementen.

Durch die Verwendung von Cyclopentan oder Mischungen aus Cyclopentan, Cyclohexan oder einem Gemisch dieser Cycloalkane und anderen niedrigsiedenden Treibmitteln, die in geringen Mengen zur Reduzierung des Siedepunkts der Treibmittelmischung eingesetzt werden, werden PU-Hartschaumstoffe mit einer geringen Wärmeleitfähigkeit erhalten. Vorteilhaft ist ferner, daß die erfindungsgemäß verwendbaren Cycloalkane eine im Vergleich zu organischen Verbindungen mit vergleichbarem Molekulargewicht niedrige Wärmeleitfähigkeit mit etwa  $105 \cdot 10^{-4} \text{ W/m} \cdot \text{K}$  besitzen und ihre Löslichkeit in der PU-Matrix sehr klein ist, so daß die Permeationsraten aus dem hergestellten PU-Hartschaumstoff äußerst gering sind. Erwähnenswert ist ferner die gute Verträglichkeit des PU-Hartschaumstoffs mit den als Deckschichten in Kühlmöbeln üblicherweise verwendeten Kunststoffmaterialien, insbesondere schlagfestem Polystyrol. Da diese Kunststoffe gegen Cycloalkane sehr gut beständig sind, kann die Spannungsrißkorrosion an der Kunststoffdeckschicht praktisch vollständig beseitigt werden.

Da die erfindungsgemäß hergestellten PU-Hartschaumstoffe bei der Weiterverarbeitung vorzugsweise mit einer Deckschicht versehen werden oder die Formulierungen zum Ausschäumen von Hohlräumen dienen, wird der durch die Brennbarkeit der Cycloalkane verursachte Nachteil weitestgehend eliminiert und ist somit vernachlässigbar.

Wie bereits dargelegt wurde, finden zur Herstellung der PU-Hartschaumstoffe nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, mit Ausnahme der Treibmittel, die an sich bekannten Aufbaukomponenten Verwendung, zu denen im einzelnen folgendes auszuführen ist.

a) Als organische Polyisocyanate kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise aromatischen mehrwertigen Isocyanate in Frage.

Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecan-diisocyanat, 2-Ethyltetramethylen-diisocyanat-1,4, 2-Methylpentamethylen-diisocyanat-1,5, Tetramethylen-diisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylen-

diisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4', 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische und vorzugsweise aromatischen Di- und Polyisocyanate, wie z.B. 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4', 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische, Mischungen aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 4,4', 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylen-diisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden.

Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d.h. Produkte, die durch partielle chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielhaft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Isocyanurat- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Im einzelnen kommen beispielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende organische, vorzugsweise aromatische Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, beispielsweise mit niedermolekularen Diolen, Triolen, Dialkylenglykolen, Trialkylenglykolen oder Polyoxyalkylenglykolen mit Molekulargewichten bis 1500 modifiziertes 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat oder 2,4- bzw. 2,6-Toluylen-diisocyanat, wobei als Di- bzw. Polyoxyalkylen-glykole, die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können; beispielsweise genannt seien: Diethylen-, Dipropylen-glykol, Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylen-polyoxyethylen-glykole oder -triöle. Geeignet sind auch NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere mit NCO-Gehalten von 25 bis 9 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis 14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, hergestellt aus den nachfolgend beschriebenen Polyester- und/oder vorzugsweise Polyether-polyolen und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanaten oder Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanuratringe enthaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamt-

gewicht, z.B. auf Basis von 4,4', 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat.

Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z.B. 2,4-, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat gegebenenfalls gemischt werden.

Besonders bewährt haben sich als organische Polyisocyanate und kommen daher vorzugsweise zur Anwendung zur Herstellung der PU-Hartschaumstoffe: Mischungen aus Toluylen-diisocyanaten und Roh-MDI oder Mischungen aus modifizierten Urethangruppen enthaltenden organischen Polyisocyanaten mit einem NCO-Gehalt von 33,6 bis 15 Gew.-%, insbesondere solchen auf Basis von Toluylen-diisocyanaten, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Diphenylmethan-diisocyanat-Isomerengemischen oder Roh-MDI und insbesondere Roh-MDI mit einem Diphenylmethan-diisocyanat-Isomerengehalt von 30 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 55 Gew.-%.

b) Als höhermolekulare Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen (b) kommen vorzugsweise Polyhydroxylverbindungen mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise von 3 bis 8 und einer Hydroxylzahl von 150 bis 850, vorzugsweise von 350 bis 800, in Betracht.

Beispielhaft genannt seien Polythioether-polyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltige Polycarbonate und vorzugsweise Polyester-polyole und Polyether-polyole. Anwendung finden auch Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyhydroxylverbindungen, sofern diese eine durchschnittliche Hydroxylzahl im vorgenannten Bereich aufweisen.

Geeignete Polyester-polyole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander verwendet werden. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie z.B. Dicarbonsäuremono- oder -diester von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet werden Dicarbonsäuregemische aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure in Mengenver-

hältnissen von beispielsweise 20 bis 35 : 35 bis 50 : 20 bis 32 Gew.-Teilen, und insbesondere Adipinsäure. Beispiele für zwei- und mehrwertige Alkohole, insbesondere Diöle sind: Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin und Trimethylolpropan. Vorzugsweise verwendet werden Ethandiol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Diöle, insbesondere Mischungen aus 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol und 1,6-Hexandiol. Eingesetzt werden können ferner Polyester-polyole aus Lactonen, z.B.  $\epsilon$ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B.  $\omega$ -Hydroxycapronsäure.

Zur Herstellung der Polyester-polyole können die organischen, z.B. aromatischen und vorzugsweise aliphatischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole katalysatorfrei oder vorzugsweise in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgasen, wie z.B. Stickstoff, Kohlendioxid, Helium, Argon u.a. in der Schmelze bei Temperaturen von 150 bis 250 °C, vorzugsweise 180 bis 220 °C gegebenenfalls unter vermindertem Druck bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorteilhafterweise kleiner als 10, vorzugsweise kleiner als 2 ist, polykondensiert werden. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das Veresterungsgemisch bei den obengenannten Temperaturen bis zu einer Säurezahl von 80 bis 30, vorzugsweise 40 bis 30, unter Normaldruck und anschließend unter einem Druck von kleiner als 500 mbar, vorzugsweise 50 bis 150 mbar, polykondensiert. Als Veresterungskatalysatoren kommen beispielsweise Eisen-, Cadmium-, Kobalt-, Blei-, Zink-, Antimon-, Magnesium-, Titan- und Zinnkatalysatoren in Form von Metallen, Metalloxiden oder Metallsalzen in Betracht. Die Polykondensation kann jedoch auch in flüssiger Phase in Gegenwart von Verdünnungs- und/oder Schleppmitteln, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol oder Chlorbenzol, zur azeotropen Abdestillation des Kondensationswassers durchgeführt werden.

Zur Herstellung der Polyester-polyole werden die organischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole vorteilhafterweise im Molverhältnis von 1:1 bis 1,8, vorzugsweise 1:1,05 bis 1,2 polykondensiert.

Die erhaltenen Polyester-polyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 3 und eine Hydroxylzahl von 150 bis 400 und insbesondere von 200 bis 300.

Insbesondere als Polyhydroxylverbindungen verwendet werden jedoch Polyether-polyole, die nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Alkalialkohola-

ten, wie Natriummethylat, Natrium- oder Kaliumethylat oder Kaliumisopropylat als Katalysatoren und mindestens einem Startermolekül, das 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 8 reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, oder durch kationische Polymerisation mit Lewis-Säuren, wie Antimonpentachlorid, Borfluorid-Etherat u.a. oder Bleicherde als Katalysatoren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt werden.

Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1, 3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls N-mono-, N,N- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie gegebenenfalls mono- und dialkylsubstituiertes Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Hexamethylendiamin, Phenylendiamine, 2,3-, 2,4- und 2,6-Toluylendiamin und 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diamino-diphenylmethan.

Als Startermoleküle kommen ferner in Betracht: Alkanolamine, wie Ethanolamin, Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Triethanolamin und Ammoniak.

Vorzugsweise verwendet werden mehrwertige, insbesondere drei- und/oder höherwertige Alkohole, wie Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und Sucrose.

Die Polyether-polyole besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 3 bis 8 und insbesondere 3 und 6 und Hydroxylzahlen von vorzugsweise 300 bis 850 und insbesondere von 350 bis 800.

Als Polyether-polyole eignen sich ferner Melamin-Polyether-polyol-Dispersionen gemäß EP-A-23 987 (US-A-4 293 657), Polymer-Polyether-polyol-Dispersionen, hergestellt aus Polyepoxiden und Epoxidharzhärtern in Gegenwart von Polyether-polyolen gemäß DE 29 43 689 (US 43 05 861), Dispersionen von aromatischen Polyestern in Polyhydroxylverbindungen gemäß EP-A-62 204 (US-A-44 35 537) oder DE-A 33 00 474, Dispersionen von organischen und/oder anorganischen Füllstoffen in Polyhydroxylverbindungen gemäß EP-A-11 751 (US 42 43 755), Polyharnstoff-Polyether-polyol-Dispersionen gemäß DE-A-31 25 402, Tri-(hydroxyalkyl)isocyanurat-Polyether-polyol-Dispersionen gemäß EP-A-136 571 (US 4 514 526)

und Kristallitsuspensionen gemäß DE-A-33 42 176 und DE-A-33 42 177 (US 45 60 708), wobei die Ausführungen in den genannten Patentveröffentlichungen als Bestandteil der Patentbeschreibung zu betrachten sind.

Die Polyether-polyole können ebenso wie die Polyester-polyole einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Ferner können sie mit den obengenannten Dispersionen, Suspensionen oder Polyester-polyolen sowie den hydroxylgruppenhaltigen Polyesteramiden, Polyacetalen und/oder Polycarbonaten gemischt werden.

Als hydroxylgruppenhaltige Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, 4,4'-Dihydroxyethoxy-diphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die beispielsweise durch Umsetzung von Diolen, wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können.

Zu den Polyesteramiden zählen z.B. die aus mehrwertigen gesättigten und/oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und Aminoalkoholen oder Mischungen aus mehrwertigen Alkoholen und Aminoalkoholen und/oder Polyaminen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

Als Polyhydroxylverbindungen besonders bewährt haben sich und daher vorzugsweise verwendet werden Mischungen, die bezogen auf 100 Gew.-Teile, zweckmäßigerweise enthalten:

bi) 0 bis 95 Gew.-Teile, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-Teile eines mit Sucrose gestarteten Polyether-polyols mit einer Hydroxylzahl von 300 bis 500, vorzugsweise 350 bis 450 auf der Grundlage von 1,2-Propylenoxid oder 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid,

bii) 0 bis 15 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-Teile eines mit Sorbit gestarteten Polyether-polyols mit einer Hydroxylzahl von 400 bis 600, vorzugsweise von 450 bis 550 auf der Grundlage von 1,2-Propylenoxid oder 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid,

biii) 0 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-Teile eines mit Ethylendiamin gestarteten Polyether-polyols mit einer Hydroxylzahl von 700 bis 850, vorzugsweise von 750 bis 800 auf der Grundlage von 1,2-Propylenoxid und

biiii) 0 bis 60 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-Teile eines Polyether-polyols mit einer Hydroxylzahl von 400 bis 600, vorzugsweise von

450 bis 550 auf Basis von 1,2-Propylenoxid oder 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid, hergestellt unter Verwendung einer Mischung aus Sucrose und Triethanolamin im Gewichtsverhältnis von 1:2 bis 2:1 als Startermoleküle.

c) Die PU-Hartschaumstoffe können ohne oder unter Mitverwendung von Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln hergestellt werden. Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften kann sich jedoch der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden, vorzugsweise Alkanolamine und insbesondere Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten kleiner als 400, vorzugsweise von 60 bis 300. In Betracht kommen beispielsweise Alkanolamine, wie z.B. Ethanolamin und/oder Isopropanolamin, Dialkanolamine wie z.B. Diethanolamin, N-Methyl-, N-Ethyl-diethanolamin, Diisopropanolamin, Trialkanolamine wie z.B. Triethanolamin, Triisopropanolamin und die Additionsprodukte aus Ethylenoxid oder 1,2-Propylenoxid und Alkylendiaminen mit 2 bis 6 C-Atomen im Alkylrest wie z.B. N,N'-Tetra(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin und N,N'-Tetra(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin, aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Dirole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxyethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und aromatischen Diaminen, wie z.B. Toluylendiaminen und/oder Diamino-diphenylmethanen sowie den vorgenannten Alkanolaminen, Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

Sofern zur Herstellung der PU-Hartschaumstoffe Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyhydroxylverbindung zum Einsatz.

d) Als Treibmittel zur Herstellung der PU-Hartschaumstoffe findet erfindungsgemäß vorzugsweise Cyclopentan (d1) Verwendung. Sehr gut bewährt haben sich jedoch auch Mischungen (d2), die enthalten

d2i) Cyclopentan, Cyclohexan oder eine Mischung aus den genannten Cycloalkanen und

d2ii) mindestens eine niedrigsiedende mit Cyclopentan und/oder Cyclohexan homogen mischbare Verbindung, vorzugsweise einer Ver-



bindung mit einem Siedepunkt unter 35 °C.

Die als Treibmittel geeigneten Verbindungen der genannten Art können ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkane, Cycloalkane mit maximal 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylether, Cycloalkylenether und Fluoralkane. Verwendbar sind auch Mischungen aus mindestens zwei Verbindungen der genannten Verbindungsgruppen. Beispielfhaft genannt seien im einzelnen: Alkane, wie z.B. Propan, n-Butan oder Isobutan, Cycloalkane, wie z.B. Cyclobutan, Dialkylether, wie z.B. Dimethylether, Methylethylether oder Diethylether, Cycloalkylenether, wie z.B. Furan, und Fluoralkane, die in der Troposphäre abgebaut werden und deshalb für die Ozonschicht unschädlich sind, wie z.B. Trifluormethan, Difluormethan, Difluorethan, Tetrafluorethan und Heptafluorpropan.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Treibmittel werden alleine oder vorzugsweise in Verbindung mit Wasser verwendet, wobei sich folgende Kombinationen vorzüglich bewährt haben, so daß sie zweckmäßigerweise eingesetzt werden: Wasser und Cyclopentan, Wasser, Cyclopentan, Cyclohexan oder eine Mischung dieser Cycloalkane und mindestens eine Verbindung aus der Gruppe n-Butan, Isobutan, Cyclobutan, Dimethylether, Diethylether, Furan, Trifluormethan, Difluormethan, Difluorethan, Tetrafluorethan und Heptafluorpropan. Die in Kombination mit Cyclopentan und insbesondere mit Cyclohexan eingesetzte Menge an niedrigsiedenden, mit Cyclopentan und/oder Cyclohexan homogen mischbaren Verbindungen wird so bemessen, daß die erhaltene Mischung einen Siedepunkt von unter 50 °C, vorzugsweise von 30 °C bis 0 °C besitzt. Die hierfür erforderliche Menge ist abhängig von dem Verlauf der Siedepunktskurven der Mischung und kann nach bekannten Methoden experimentell ermittelt werden. PU-Hartschaumstoffe mit geringer Leitfähigkeit werden insbesondere dann erhalten, wenn als Treibmittel (d) pro 100 Gew.-Teile der Aufbaukomponente (b) verwendet werden:

d1) 3 bis 22 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 18 Gew.-Teile und insbesondere 8 bis 14 Gew.-Teile Cyclopentan und 0 bis 7 Gew.-Teile, vorzugsweise 2,0 bis 5,0 Gew.-Teile und insbesondere 2,2 bis 4,5 Gew.-Teile Wasser oder

d2i) 2 bis 22 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 19 Gew.-Teile und insbesondere 9 bis 19 Gew.-Teile Cyclopentan und/oder Cyclohexan,

d2ii) 0,1 bis 18 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-Teile und insbesondere 1,0 bis 6,0 Gew.-Teile mindestens einer mit Cyclopentan und/oder Cyclohexan homogen mischbaren Verbindung mit einem Siedepunkt unter 35 °C, ausgewählt aus der Gruppe der Alkane, Cycloalkane mit maximal 4 C-Atomen, Dialkylether, Cycloalkylenether und vorzugsweise Fluoralkane und

0 bis 7 Gew.-Teile, vorzugsweise 2,0 bis 5,0 Gew.-Teile und insbesondere 2,2 bis 4,5 Gew.-Teile Wasser.

Zur Herstellung der PU-Hartschaumstoffe wird das Cyclopentan (d1) oder die Treibmittelmischung (d2) gegebenenfalls in Verbindung mit Wasser nach an sich bekannten Methoden mindestens einer Aufbaukomponente (a) bis (c) zur Herstellung des PU-Hartschaumstoffs, gegebenenfalls unter Druck, einverleibt oder es wird direkt der Reaktionsmischung, zweckmäßigerweise mittels einer geeigneten Mischvorrichtung, zugeführt.

e) Als Katalysatoren (e) werden insbesondere Verbindungen verwendet, die die Reaktion der Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen der Komponenten (b) und gegebenenfalls (c) mit den Polyisocyanaten stark beschleunigen. In Betracht kommen organische Metallverbindungen, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutylzinn-diäacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diäacetat. Die organischen Metallverbindungen werden allein oder vorzugsweise in Kombination mit stark basischen Aminen eingesetzt. Genannt seien beispielsweise Amidine, wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin oder -hexandiamin, Pentamethyl-diethylentriamin, Tetramethyl-diaminoethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan und vorzugsweise 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und Alkanolaminverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Dimethylethanolamin.

Als Katalysatoren kommen ferner in Betracht: Tris-(dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazine, insbesondere Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Alkalialkoholate, wie Natriummethylat und Kaliumisopropylat sowie Alkalisalze von langkettigen Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen. Vorzugsweise verwendet werden 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-% Katalysator bzw. Katalysatorkombination bezogen auf das Gewicht der Komponente (b).

f) Der Reaktionsmischung zur Herstellung der PU-Hartschaumstoffe können gegebenenfalls auch noch Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (f) einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächen-

aktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakteriostatisch wirkende Substanzen.

Als oberflächenaktive Substanzen kommen z.B. Verbindungen in Betracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze von Ricinusölsulfaten, oder von Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z.B. ölsaures Diethylamin, stearinsaures Diethanolamin, ricinolsaures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z.B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und Ricinolsäure; Schaumstabilisatoren, wie Siloxan-Oxalkylen-Mischpolymerisate und andere Organopolysiloxane, oxethylierte Alkylphenole, oxethylierte Fettalkohole, Paraffinöle, Ricinusöl- bzw. Ricinolsäureester, Türkischrotöl und Erdnußöl und Zellregler, wie Paraffine, Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane. Zur Verbesserung der Emulgierwirkung, der Zellstruktur und/oder Stabilisierung des Schaumes eignen sich ferner oligomere Polyacrylate mit Polyoxyalkylen- und Fluoralkanresten als Seitengruppen. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente (b), angewandt.

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Mittel zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben, Beschichtungsmittel usw. zu verstehen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrisotil, Talkum; Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Aluminiumsilikat, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze wie Kreide, Schwespat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid, Zinksulfid sowie Glaspartikel. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Ruß, Melamin, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pfropfpolymerisate.

Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden und werden der Reaktionsmischung vorteilhafterweise in Mengen von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (a) bis (c), einverleibt.

Geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)phosphat, Tris(1,3-dichlorpropyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat und Tetrakis(2-chlorethyl)-ethylendi-phosphat.

Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische Flammenschutzmittel, wie roter Phosphor, Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid, Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat oder Cyanursäurederivate, wie z.B. Melamin oder Mischungen aus mindestens zwei Flammschutzmitteln, wie z.B. Ammoniumpolyphosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls Stärke zum Flammfestmachen der erfindungsgemäß hergestellten PU-Hartschaumstoffe verwendet werden. Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, 5 bis 50 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-Teile der genannten Flammschutzmittel oder -mischungen für jeweils 100 Gew.-Teile der Komponenten (a) bis (c) zu verwenden.

Nähere Angaben über die oben genannten anderen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers" Band XVI, Polyurethanes, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, oder dem Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, Band VII, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1. und 2. Auflage, 1966 und 1983 zu entnehmen.

Zur Herstellung der PU-Hartschaumstoffe werden die organischen, gegebenenfalls modifizierten Polyisocyanate (a), die höhermolekularen Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen (b) und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmittel und/oder Vernetzungsmittel (c) in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenz-Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate (a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponenten (b) und gegebenenfalls (c) 0,85 bis 1,25:1, vorzugsweise 0,95 bis 1,15:1 und insbesondere ungefähr 1,0 bis 1,10:1 beträgt. Sofern die Urethangruppen enthaltende Schaumstoffe durch die Bildung von Isocyanatgruppen modifiziert werden, beispielsweise zur Erhöhung der Flammwidrigkeit, wird üblicherweise ein Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate (a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponente (b) und gegebenenfalls (c) von 1,5 bis 10:1, vorzugsweise 1,5 bis 6:1 angewandt.

Die PU-Hartschaumstoffe können diskontinuierlich oder kontinuierlich nach dem Prepolymer- oder vorzugsweise nach dem one shot-Verfahren mit Hilfe bekannter Mischvorrichtungen hergestellt werden.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, nach dem Zweikomponenten-Verfahren zu arbeiten und die Aufbaukomponente (b), (d), (e) und gegebenenfalls (c) und (f) in der Komponente (A) zu vereinigen und als Komponente (B) die organischen Polyisocyanate, modifizierten Polyisocyanate (a) oder Mischungen aus den genannten Polyisocyanaten und gegebenenfalls Treibmittel (d) zu ver-

wenden.

Die Ausgangskomponenten werden bei einer Temperatur von 15 bis 90 °C, vorzugsweise von 20 bis 35 °C gemischt und in ein offenes, gegebenenfalls temperiertes Formwerkzeug eingebracht, in der man die Reaktionsmischung zur Vermeidung einer verdichteten Randzone im wesentlichen druckfrei aufschäumen läßt. Zur Bildung von Verbundelementen beschichtet man zweckmäßigerweise die Rückseite einer Deckschicht, z.B. durch Begießen oder Besprühen, mit der schaumfähigen Reaktionsmischung und läßt diese aufschäumen und zum PU-Hartschaumstoff aushärten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten PU-Hartschaumstoffe besitzen vorzugsweise Dichten von 20 bis 50 g/l und eine Wärmeleitfähigkeit von 0,020 bis 0,024 W/m · °K.

Die PU-Hartschaumstoffe finden vorzugsweise Verwendung als wärmedämmende Zwischenschicht in Verbundelementen und zum Ausschäumen von Hohlräumen in Kühlmöbelgehäusen, insbesondere für Kühlschränke und Gefriertruhen, und als Außenmantel von Heißwasserspeichern. Die Produkte eignen sich ferner zur Isolierung von erwärmten Materialien, als Motorabdeckung und als Rohrschalen.

#### Beispiel 1

#### Herstellung des PU-Hartschaumstoffs

##### A-Komponente

Mischung aus  
82,4 Gew.-Teilen eines Polyether-polyols der Hydroxylzahl 400, hergestellt durch anionische Polyaddition von 1,2-Propylenoxid an Saccharose,  
3,6 Gew.-Teilen Wasser,  
2,3 Gew.-Teilen N,N-Dimethyl-cyclohexylamin,  
0,8 Gew.-Teilen eines Schaumstabilisators auf Silikonbasis (Tegostab® B 8409 der Firma Goldschmitt AG, Essen) und  
10,9 Gew.-Teilen Cyclopentan

##### B-Komponente

Mischung aus Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI, NCO-Gehalt 31 Gew.-% )

100 Gew.-Teile der A-Komponente und 148 Gew.-Teile der B-Komponente wurden mittels eines hochtourigen Rührer (2.000 UpM) bei 23 °C inten-

siv gemischt, die Reaktionsmischung in einen offenen Karton mit den Innenabmessungen 20x20x20 cm eingebracht und aufschäumen gelassen.

Man erhielt einen gleichförmigen PU-Hartschaumstoff mit einem mittleren Zelldurchmesser von 300 µm, einer Wärmeleitfähigkeit, gemessen bei 10 °C, von 0,021 W/m · °K und einem Raumgewicht von 22 g/l.

#### Beispiel 2

##### A-Komponente:

Mischung aus 80,8 Gew.-Teilen eines Polyether-polyols der Hydroxylzahl 400, hergestellt durch anionische Polyaddition von 1,2-Propylenoxid an Saccharose,

2,0 Gew.-Teilen Wasser,

2,3 Gew.-Teilen N,N-Dimethyl-cyclohexylamin,

0,8 Gew.-Teilen eines Schaumstabilisators auf Silikonbasis (Tegostab® B 8409) und

14,1 Gew.-Teilen einer Treibmittelmischung mit einem Siedepunkt von ungefähr 25 °C, bestehend aus 13,5 Gew.-Teilen Cyclohexan und 0,6 Gew.-Teilen Heptafluorpropan

##### B-Komponente: analog Beispiel 1

100 Gew.-Teile der A-Komponente und 119 Gew.-Teile der B-Komponente wurden analog den Angaben des Beispiels 1 zur Reaktion gebracht.

Man erhielt einen PU-Hartschaumstoff mit einem Raumgewicht von 21 g/l und einer Wärmeleitfähigkeit, gemessen bei 10 °C, von 0,023 W/m · °K.

#### Beispiel 3

##### A-Komponente

Mischung aus  
81,4 Gew.-Teilen eines Polyether-polyols der Hydroxylzahl 400, hergestellt durch anionische Polyaddition von 1,2-Propylenoxid an Saccharose,  
3,5 Gew.-Teilen Wasser,

2,3 Gew.-Teilen N,N-Dimethyl-cyclohexylamin,

0,8 Gew.-Teilen eines Schaumstabilisators auf Silikonbasis (Tegostab® B 8409) und

12,0 Gew.-Teilen einer Treibmittelmischung, bestehend aus 8 Gew.-Teilen Cyclopentan und 4 Gew.-Teilen Diethylether.

B-Komponente: analog Beispiel 1

100 Gew.-Teile der A-Komponente und 145 Gew.-Teile der B-Komponente wurden analog den Angaben des Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Man erhielt einen PU-Hartschaumstoff mit einem Raumgewicht von 23 g/l und einer Wärmeleitfähigkeit, gemessen bei 10 °C, von 0,022 W/m · K.

Beispiel 4

A-Komponente

Mischung aus

82,9 Gew.-Teilen eines Polyether-polyols der Hydroxylzahl 400, hergestellt durch anionische Polyaddition von 1,2-Propylenoxid an Saccharose, 3,0 Gew.-Teilen Wasser, 2,3 Gew.-Teilen N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, 0,8 Gew.-Teilen eines Schaumstabilisators auf Silikonbasis (Tegostab® B 8409) und 11,0 Gew.-Teilen einer Treibmittelmischung, bestehend aus 8 Gew.-Teilen Cyclopentan und 3 Gew.-Teilen Isobutan.

B-Komponente: analog Beispiel 1

100 Gew.-Teile der A-Komponente und 138 Gew.-Teile der B-Komponente wurden analog den Angaben des Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Man erhielt einen PU-Hartschaumstoff mit einem Raumgewicht von 24 g/l und einer Wärmeleitfähigkeit von 0,024 W/m · K.

Beispiel 5

A-Komponente

Mischung aus

79,1 Gew.-Teilen eines Polyether-polyols der Hydroxylzahl 400, hergestellt durch anionische Polyaddition von 1,2-Propylenoxid an Saccharose, 1,8 Gew.-Teilen Wasser, 2,3 Gew.-Teilen N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, 0,8 Gew.-Teilen eines Schaumstabilisators auf Silikonbasis (Tegostab® B 8409) und 16,0 Gew.-Teilen einer Treibmittelmischung, bestehend aus 15 Gew.-Teilen Cyclohexan und 1 Gew.-Teil Tetrafluorethan.

B-Komponente: analog Beispiel 1

100 Gew.-Teile der A-Komponente und 114 Gew.-Teile der B-Komponente wurden analog den Angaben des Beispiel 1 zur Reaktion gebracht. Man erhielt einen PU-Hartschaumstoff mit einem Raumgewicht von 25 g/l und einer Wärmeleitfähigkeit, gemessen bei 10 °C, von 0,022 W/m · K.

## Ansprüche

10

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen mit geringer Wärmeleitfähigkeit durch Umsetzung von

a) organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten mit

b) mindestens einer höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen und gegebenenfalls

c) niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln

in Gegenwart von

d) Treibmitteln,

e) Katalysatoren und gegebenenfalls

f) Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen,

dadurch gekennzeichnet, daß man als Treibmittel (d) verwendet

d1) Cyclopentan oder

d2) Mischungen, enthaltend

d2i) Cyclopentan, Cyclohexan oder ein Gemisch dieser Cycloalkane und

d2ii) niedrigsiedende mit Cyclopentan und/oder Cyclohexan homogen mischbare Verbindungen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungen (d2) enthalten

d2i) Cyclopentan, Cyclohexan oder ein Gemisch dieser Cycloalkane und

d2ii) mit Cyclopentan und/oder Cyclohexan homogen mischbare Verbindungen mit einem Siedepunkt unter 35 °C, ausgewählt aus der Gruppe der Alkane, Cycloalkane mit maximal 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylether, Cycloalkylenether und Fluoralkane oder Mischungen aus mindestens zwei Verbindungen der genannten Gruppe.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Cyclopentan (d1) oder die Treibmittelmischung (d2) in Verbindung mit Wasser einsetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Treibmittelmischung (d2) einen Siedepunkt von unter 30 °C besitzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Treibmittel (d) in Verbindung mit Wasser verwendet:

d1) Cyclopentan oder

d2) eine Mischung, bestehend aus

d2i) Cyclopentan, Cyclohexan oder ein Ge-

misch dieser Cycloalkane und  
 d2ii) mindestens einer Verbindung aus der  
 Gruppe n-Butan, Isobutan, Cyclobutan, Dime-  
 thylether, Diethylether, Furan, Trifluormethan,  
 Difluormethan, Difluorethan, Tetrafluorethan  
 und Heptafluorpropan.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
 zeichnet, daß als Treibmittel (d) pro 100 Gew.-Teile  
 der Aufbaukomponente (b) verwendet werden:  
 d1) 3 bis 22 Gew.-Teile Cyclopentan in Verbindung  
 mit 0 bis 7 Gew.-Teilen Wasser

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
 zeichnet, daß als Treibmittel (d) pro 100 Gew.-Teile  
 der Aufbaukomponente (b) verwendet werden

d2i) 2 bis 22 Gew.-Teile Cyclopentan und/oder  
 Cyclohexan,

d2ii) 0,1 bis 18 Gew.-Teile mindestens einer mit  
 Cyclopentan und/oder Cyclohexan homogen  
 mischbaren Verbindung mit einem Siedepunkt un-  
 ter 35 °C ausgewählt aus der Gruppe der Alkane,  
 Cycloalkane mit maximal 4 Kohlenstoffatomen,  
 Dialkylether, Cycloalkylenether und Fluoralkane in  
 Verbindung mit  
 0 bis 7 Gew.-Teilen Wasser.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
 dadurch gekennzeichnet, daß man als organische  
 Polyisocyanate (a) eine Mischung aus  
 Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-  
 polymethylen-polyisocyanaten mit einem  
 Diphenylmethan-diisocyanat-Isomerengehalt von 30  
 bis 80 Gew.-% verwendet.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
 dadurch gekennzeichnet, daß man als höhermole-  
 kulare Verbindungen (b) mindestens eine Polyh-  
 ydroxylverbindung mit einer Funktionalität von 2  
 bis 8 und einer Hydroxylzahl von 150 bis 850  
 verwendet.

10. Verwendung von Polyurethan-Hartschaumstof-  
 fen, hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem  
 der Ansprüche 1 bis 9, als Zwischenschicht für  
 Verbundelemente und zum Ausschäumen von  
 Hohlräumen in Kühlmöbelgehäusen oder Hei-  
 zungselementen.

45

50

55

